

三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的热物理性质与液固相变机理

刘金明 翟薇 周凯 耿德路 魏炳波

Thermophysical properties and liquid-solid transition mechanisms of ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys

Liu Jin-Ming Zhai Wei Zhou Kai Geng De-Lu Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 228101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.228101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.228101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土 La 对 bcc-Fe 中 Cu 扩散行为影响的第一性原理研究

First-principles study of the effect of lanthanum on the Cu diffusion mechanism in bcc-Fe

物理学报.2014, 63(24): 248101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248101>

拉伸试验测试金属韧性的不确定性: 中温脆性和应变速率脆性

Measurement uncertainty of metallic ductility in tensile tests: intermediate temperature embrittlement and strain rate embrittlement

物理学报.2014, 63(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228101>

不同加载条件下位错和溶质原子交互作用的数值模拟

Simulations of the interactions between dislocations and solute atoms in different loading conditions

物理学报.2014, 63(22): 228102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228102>

忆阻元件与 RLC 以及二极管串并联电路的特性研究

Properties of memristor in RLC circuit and diode circuit

物理学报.2014, 63(17): 178101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.178101>

稀土 La 在 α -Fe 中占位倾向及对晶界影响的第一性原理研究

First-principles characterization of lanthanum occupying tendency in α -Fe and effect on grain boundaries

物理学报.2014, 63(14): 148101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.148101>

三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的热物理性质与液固相变机理*

刘金明 翟薇[†] 周凯 耿德路 魏炳波

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2016年7月14日收到; 2016年8月14日收到修改稿)

本文系统研究了三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 10, 20, 30, 40, 50$ at%) 合金的热物理性质及其在近平衡条件下的微观凝固组织特征. 采用差示扫描量热法 (DSC) 确定了合金的液相限、固相限温度和熔化潜热, 并建立了它们与合金成分之间的函数关系. 实验发现, Sn 元素的引入提高了液态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的过冷能力, 当 Sn 含量为 50 at% 时, 合金的过冷度达到最大值 68 K. 基于 DSC 曲线和微观组织形态确定了近平衡条件下合金的液固相变过程和室温下的相组成, 发现当 Sn 含量低于 30 at% 时, 初生相为 (Co) 相, 而当 Sn 含量超过 30 at% 时, Co_3Sn_2 相成为领先形核相. 在 293—473 K 温度范围内, 实验测定了固态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的热扩散系数和比热. 结合所测定的固态合金密度, 导出了三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金在室温 293 K 下的热导率, 发现其随 Sn 含量的增加呈现先增大后减小的变化规律.

关键词: 热物理性质, 液固相变, 热扩散系数, 比热

PACS: 81.05.Bx, 81.30.-t, 66.10.C-, 65.40.Ba

DOI: 10.7498/aps.65.228101

1 引言

二元 Co-Cu 合金属于典型的包晶合金系, 其相图中存在亚稳不混溶间隙. 近几十年来, 人们对其凝固过程和微观组织演化规律已经有了较为深入的研究^[1-6]. 在二元合金中加入第三组元是调控合金凝固组织形态的有效方法^[7-10]. 将第三组元 Sn 元素加入到 Co-Cu 合金中可以形成多种 Co-Sn 和 Cu-Sn 金属间化合物^[11-14], 进而控制其相组成和凝固组织形态, 有效地改善其物理性能. 但是, 三元 Co-Cu-Sn 合金的液固相变过程和微观组织演化规律相对于二元 Co-Cu 合金更加复杂, 目前尚不清楚.

为了揭示三元 Co-Cu-Sn 合金的凝固机制和调控其物理性能, 需要系统研究合金的热物理性质和相变过程. 合金的液相限、固相限温度以及熔化

潜热是研究合金相变过程中必不可少热力学参数^[7,15]. 热扩散系数是影响材料的热电、输运特性和服役寿命的一个重要的物理参数^[16-20]. 比热作为基本的热物理性质之一, 是获得相变过程中其他热力学性质的先决条件. 而热导率也是研究相变热力学和动力学不可或缺的基础数据^[21-25]. 基于上述考虑, 本文对等原子比 Co/Cu 合金在加入不同量第三组元 Sn 后的热物理性质进行了测量, 并对其加热和冷却过程中的相变过程进行了研究.

2 实验方法

三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 10, 20, 30, 40, 50$) 合金成分在相图中的位置如图 1(a) 所示. 合金试样由高纯 Co(99.995%), Cu(99.999%) 和 Sn(99.999%) 经高频感应熔炼而成. 加热过程中过热度约 200 K, 熔炼前后的试样质量变化很小,

* 国家自然科学基金 (批准号: 51327901, 51271150, 51571164, 51506182)、陕西省青年科技新星项目和西北工业大学翱翔人才计划资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhaiwei322@nwpu.edu.cn

可以忽略不计. 首先, 通过Netzsch DSC 404C型差示扫描量热仪对合金进行DSC热分析. 将约为200 mg的试样置入Al₂O₃坩埚中, 对样品室抽真空后反充氩气(99.99%). 以10 K·min⁻¹速率升温至液相限温度以上50 K, 当试样达到预设温度后对试样保温, 然后以10 K·min⁻¹速率冷却, 如此进行两个循环. 其次, 利用METTLER DSC1差示扫描量热仪对五种成分合金在293—473 K的温度范围内的热焓变化率进行测量, 再采用蓝宝石比较法进行比热测定. 将DSC实验后的合金试样分别镶嵌后进行抛光腐蚀, 所用腐蚀剂为5 g FeCl₃+10 mL HCl+90 mL H₂O水溶液, 腐蚀时间约20 s. 合金的微观组织由配有INCA Energy 3000型能谱仪的Vega 3型扫描电子显微镜进行分析, 相组成由Shimadzu1720电子探针显微分析仪(EPMA)进行确定.

最后, 利用LFA1000型激光热导仪对五种成分合金的热扩散系数进行测定. 实验试样由高频感应熔炼获得, 每个试样尺寸为Φ12.7 mm × 3 mm. 实验时, 将试样表面喷上石墨并固定在石墨支架中, 对样品室抽真空到10⁻² Pa后反充氩气(99.99%). 每个试样从293 K以5 K·min⁻¹的速率

加热至473 K, 如此重复进行三次, 最后取三次测量的平均值作为实验结果. 同时, 基于阿基米德方法, 利用精度为0.1 mg的OHAUS CP214精密分析天平测量室温下三元(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x固态合金的密度.

3 实验结果与分析

3.1 液态合金的热物理性质

通过DSC方法测定得到的三元(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x合金的液相限 T_L 和固相限 T_S 温度如图1(b)所示. 从图中可以看出, 三元(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x合金的液相限温度随Sn含量 x 的增加表现出缓慢下降的趋势, 两者之间满足以下函数关系:

$$T_L = 1850 - 26.4x + 0.32x^2. \quad (1)$$

而对于固相限温度, 随Sn含量的升高呈现出先缓慢升高, 后急剧降低的趋势, 它们之间的关系可用二次函数进行拟合:

$$T_S = 813 + 29.12x - 0.70x^2. \quad (2)$$

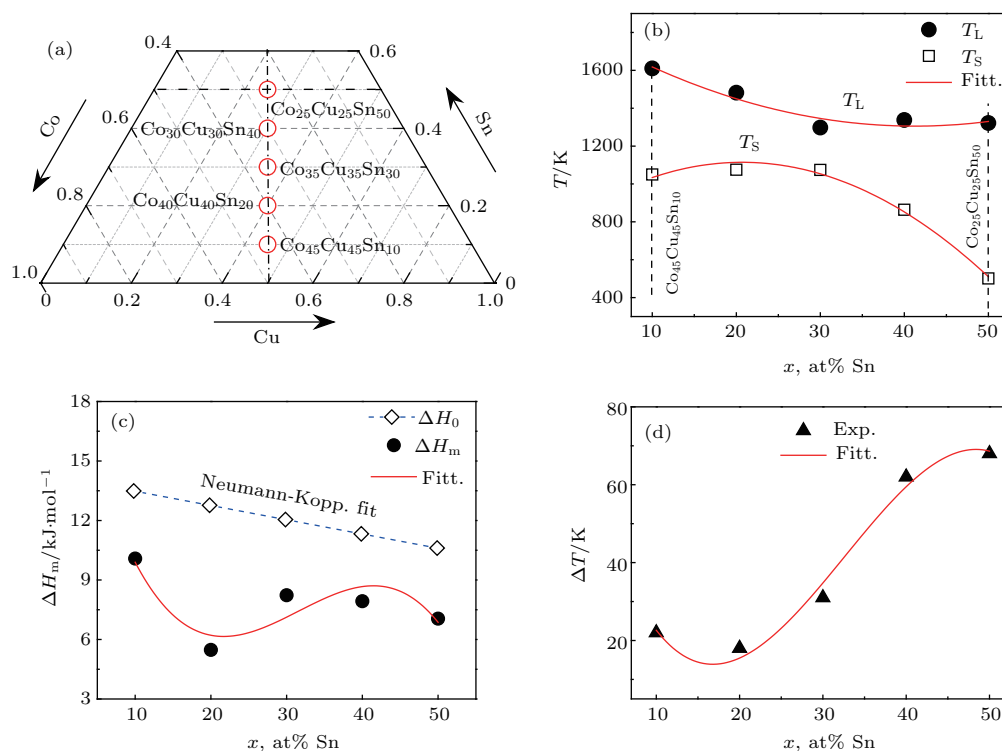


图1 实验测定的三元(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x合金液固相变热物理性质 (a) 所选合金成分在相图中的位置; (b) 液相限和固相限温度; (c) 熔化潜热; (d) 过冷度

Fig. 1. Thermophysical properties of liquid-solid phase transition for ternary (Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x alloys: (a) Selection of the alloy compositions in phase diagram; (b) liquidus and solidus temperatures; (c) latent heat of fusion; (d) undercooling.

合金的熔化潜热 ΔH_m 可通过DSC熔化曲线上的固液相变峰的面积来确定. 如图1(c)所示, 三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的熔化潜热随Sn含量的增加首先急剧下降, 当Sn含量超过20 at%后上升, 然后再迅速下降. 利用三次多项式对它们之间的关系进行拟合:

$$\Delta H_m = 22.15 - 1.78x + 6.27 \times 10^{-2}x^2 - 6.62 \times 10^{-4}x^3. \quad (3)$$

为了与实验结果进行对比, 图1(c)中还通过Neumann-Kopp定律^[25,26]计算了三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金熔化潜热 ΔH_0 , 即

$$\Delta H_0 = ((50 - 0.5x)(\Delta H_{m-\text{Co}} + \Delta H_{m-\text{Cu}}) + x\Delta H_{m-\text{Sn}})/100, \quad (4)$$

其中, $\Delta H_{m-\text{Co}}$, $\Delta H_{m-\text{Cu}}$ 和 $\Delta H_{m-\text{Sn}}$ 分别为纯Co, Cu和Sn元素的熔化潜热^[27]. 显然, 实验测定得到的混合熔化潜热 ΔH_m 远小于 ΔH_0 , 这是因为Neumann-Kopp定律是基于理想溶液模型而提出的, 而实际情况并非如此, 需要通过实验来测定三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的熔化潜热.

通过DSC热分析实验测量, 得到了不同液态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金在恒定50 K过热度及 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 冷却速率下的过冷度 ΔT ($\Delta T = T_L - T_N$), 这里 T_N 为合金冷却过程中初生相的形核温度. 如图1(d)所示, 合金过冷度随着Sn元素含量的增加先减小后增大, 在20 at% Sn处为最小值12 K, 当Sn含量上升到50 at%时, 过冷度达到最大值68 K. 也就是说, Sn元素的引入能显著提高液态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的过冷能力. 可以将过冷度与Sn含量之间的变化关系表示为

$$\Delta T = 77.2 - 8.53x + 0.34x^2 - 0.0035x^3. \quad (5)$$

3.2 液固相变过程及室温组织

图2为三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 10, 20, 30, 40, 50$) 合金的DSC熔化和冷却曲线. 对应合金试样的微观组织形态由图3给出. 通过对比DSC热分析曲线与微观组织特征, 并结合分析二元Co-Cu^[28]、Co-Sn^[29]和Cu-Sn相图^[30], 推测了该三元合金体系的液固相变过程. 三元 $\text{Co}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Sn}_{10}$ 合金在熔化过程中有四个吸热峰; 相应地, 在冷却过程中也存在四个放热峰, 分别对应四个不同的

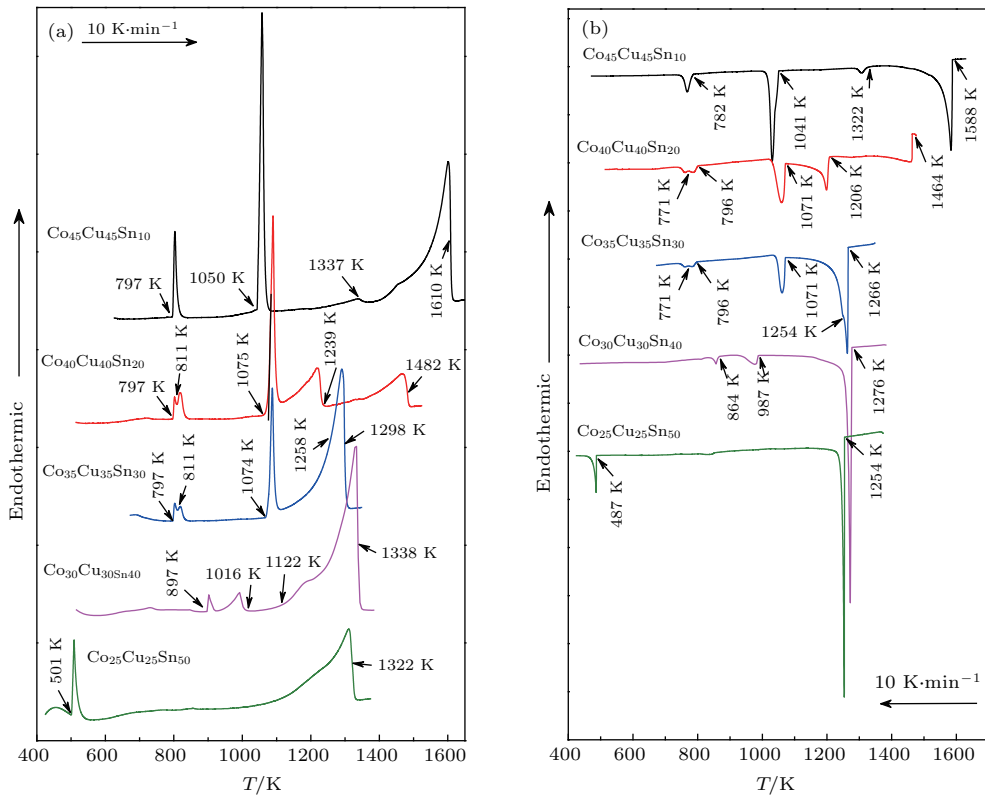


图2 (网刊彩色) 三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的DSC热分析曲线 (a) 加热曲线; (b) 冷却曲线

Fig. 2. (color online) DSC thermograms of ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys: (a) Heating curves; (b) cooling curves.

相变过程. 当温度降低到 1588 K 时, DSC 曲线上首次出现了尖锐的放热峰, 对应于初生 (Co) 相的形核. 如图 3 (a) 所示, 初生 (Co) 相生长为具有粗大二次分枝的发达枝晶. 而在 1322 K 处的弱放热峰对应于包晶转变 $L+(Co) \rightarrow (Cu)$, 灰色的包晶 (Cu) 相分布在初生 (Co) 相周围. 当温度降到 1041 K 时, 出现另一个尖锐的峰, 可能为 Cu-Sn 金属间化合物 Cu_3Sn 的析出 $L \rightarrow Cu_3Sn$. 但是, 在最终的微观组织中并没有观察到该相. 这应该是由于温度进一步降低到 782 K 时发生了共析转变 $Cu_3Sn \rightarrow (Cu) + Cu_{41}Sn_{11}$. 从图 3 (a) 中可以看出, 层片状的共析组织分布于包晶组织周围. 所以, 近平衡凝固条件下三元 $Co_{45}Cu_{45}Sn_{10}$ 合金的室温组织主要由 (Co) 相、(Cu) 相和 Cu-Sn 金属间化合物 $Cu_{41}Sn_{11}$ 相组成.

三元 $Co_{40}Cu_{40}Sn_{20}$ 合金的 DSC 曲线冷却和熔化过程中均出现了五个峰, 相变过程更加复杂.

由图 2 (b) 可知, 当合金熔体温度下降至 1464 K, 初生 (Co) 相形核, 其生长形态为枝晶 (图 3 (b)). 当温度降到 1206 K 时, Co_3Sn_2 相从剩余合金熔体中析出 $L \rightarrow Co_3Sn_2$, 在初生 (Co) 相周围以枝晶方式生长, 如图 3 (b) 中的灰白色相. 当温度进一步降低至 1071 K 时, 金属间化合物 Cu_3Sn 相从合金熔体中形核和生长. 随着温度的继续降低, 发生固态相变 $Cu_3Sn \rightarrow (Cu) + Cu_{41}Sn_{11}$. 所以, 三元 $Co_{40}Cu_{40}Sn_{20}$ 合金室温组织主要由 (Co) 相、 Cu_3Sn 相、(Cu) 相和 $Cu_{41}Sn_{11}$ 相四个相组成.

当 Sn 含量升高至 30 at% 时, 液态三元 $Co_{35}Cu_{35}Sn_{30}$ 合金主要经历了三次液固相变. 冷却过程中, 当温度降至 1266 K 时, 初生 Co_3Sn_2 相从合金熔体中形核. 如图 3 (c) 所示, 该初生相以近等轴晶方式生长. 当温度继续下降时, (Co) 相、 Cu_3Sn 相以枝晶方式从合金熔体中形核和生长, 最后发生共析转变 $Cu_3Sn \rightarrow (Cu) + Cu_{41}Sn_{11}$.

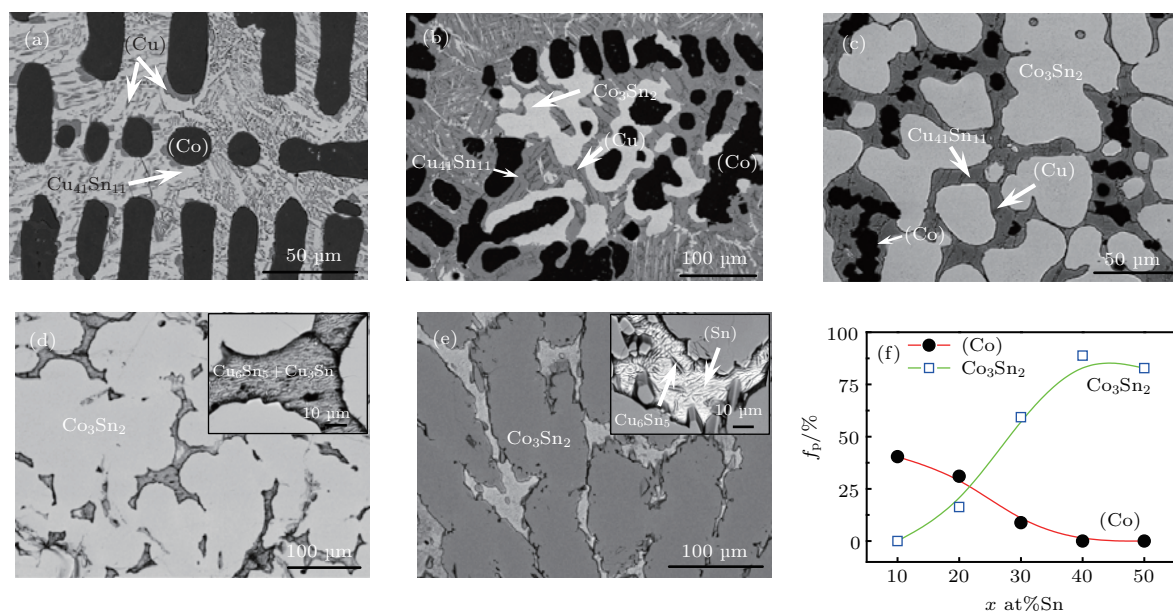


图 3 三元 $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ 合金在 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 冷却速率下的室温组织特征 (a) $Co_{45}Cu_{45}Sn_{10}$; (b) $Co_{40}Cu_{40}Sn_{20}$; (c) $Co_{35}Cu_{35}Sn_{30}$; (d) $Co_{30}Cu_{30}Sn_{40}$ 合金及其局部放大; (e) $Co_{25}Cu_{25}Sn_{50}$ 合金及其局部放大; (f) 凝固组织中 (Co) 相和 Co_3Sn_2 相所占体积分数随 Sn 含量的变化关系

Fig. 3. Solidification structure characteristics of ternary $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ alloys at room temperature under $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ cooling rate: (a) $Co_{45}Cu_{45}Sn_{10}$ alloy; (b) $Co_{40}Cu_{40}Sn_{20}$ alloy; (c) $Co_{35}Cu_{35}Sn_{30}$ alloy; (d) $Co_{30}Cu_{30}Sn_{40}$ alloy; (e) $Co_{25}Cu_{25}Sn_{50}$ alloy; (f) volume fractions of (Co) and Co_3Sn_2 phases versus Sn content.

当 Sn 含量进一步升高至 40 at% 时, 液态三元 $Co_{30}Cu_{30}Sn_{40}$ 合金的初生相仍为 Co_3Sn_2 相, 其形态与三元 $Co_{35}Cu_{35}Sn_{30}$ 合金的初生相形态类似. 由图 2 (b) 可知, 当合金熔体温度下降至 1276 K 时, 初生 Co_3Sn_2 相形核, 其以枝晶方式生长, 如图 3 (d) 所示. 当温度降低至 987 K 时, Cu_3Sn

相从合金熔体中析出. 当温度进一步降低至 897 K 时, 出现微弱的放热峰, 根据 Chen 等^[12] 的研究结果, 推测该放热峰对应的相变可能为 $L + Co_3Sn_2 \rightarrow Cu_6Sn_5 + Cu_3Sn$. 从图 3 (d) 可以看出, $(Cu_6Sn_5 + Cu_3Sn)$ 包共晶组织主要分布于初生 Co_3Sn_2 相枝晶之间.

表1 三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金在近平衡条件下的初生相和室温下的相组成

Table 1. Primary phase and phase constitutions at room temperature under near-equilibrium condition of solidified ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys.

合金成分/at%	初生相	室温组织相组成
$\text{Co}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Sn}_{10}$	1610 K: $\text{L} \rightarrow (\text{Co})$	$(\text{Co})+(\text{Cu})+\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$
$\text{Co}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Sn}_{20}$	1469 K: $\text{L} \rightarrow (\text{Co})$	$(\text{Co})+\text{Co}_3\text{Sn}_2+(\text{Cu})+\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$
$\text{Co}_{35}\text{Cu}_{35}\text{Sn}_{30}$	1298 K: $\text{L} \rightarrow \text{Co}_3\text{Sn}_2$	$\text{Co}_3\text{Sn}_2+(\text{Co})+(\text{Cu})+\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$
$\text{Co}_{30}\text{Cu}_{30}\text{Sn}_{40}$	1338 K: $\text{L} \rightarrow \text{Co}_3\text{Sn}_2$	$\text{Co}_3\text{Sn}_2+\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$
$\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_{50}$	1322 K: $\text{L} \rightarrow \text{Co}_3\text{Sn}_2$	$\text{Co}_3\text{Sn}_2+\text{Cu}_6\text{Sn}_5+(\text{Sn})$

三元 $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_{50}$ 合金的液固相变过程相对简单, 只存在两次结晶过程. 当温度降至 1254 K, 初生 Co_3Sn_2 相优先从合金熔体中析出, 如图 3(e) 所示, 它的生长形态表现为粗大枝晶. 当温度降低至 487 K 时, 发生共晶转变 $\text{L} \rightarrow (\text{Sn})+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$. 从图 3(e) 中可以看出, 共晶组织分布在初生 Co_3Sn_2 相周围, 生长形态表现为共晶 (Sn) 相基底上分布少量针状的 Cu_6Sn_5 相.

上述各个合金的初生相和室温下的相组成总结于表 1. 值得指出的是, 在本文 DSC 实验中, 三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金均没有发生液相分离. 液固相变过程中, 当 Sn 含量小于 20 at% 时, 固相析出的先后顺序为 (Co) 相、(Cu) 相和 Cu_3Sn 相; 当 Sn 含量在 20 at%—30 at% 之间时, (Co) 相、 Co_3Sn_2 相和 Cu_3Sn 相依次从合金熔体中形核; 随着 Sn 含量继续增加, Cu_6Sn_5 和 (Sn) 相也相继生成. 对比五个合金微观组织形态可以看出, 随着 Sn 含量的增加, 初生 (Co) 相逐渐减少至消失, Co_3Sn_2 相成为新的领先形核相. 图 3(f) 是合金微观组织中 (Co) 和 Co_3Sn_2 相所占体积分数 f_p 随 Sn 含量的变化关系. 由图可得, (Co) 相体积分数随 Sn 含量的增加呈现出单调递减的变化趋势. 当 Sn 含量为 10 at% 时, (Co) 相枝晶体积分数约为 40%. 而当 Sn 含量超过 40 at% 时, 合金微观组织中不存在 (Co) 相枝晶. Co_3Sn_2 相枝晶所占的体积分数随 Sn 含量的变化关系与 (Co) 相枝晶相反, 其随着 Sn 含量的增加迅速增大, 在 40 at% Sn 处高达 89%.

3.3 固态合金的热物理性质

图 4(a) 是采用激光脉冲热导仪测定得到的固态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的热扩散系数 α_s 随温度的变化关系. 三元 $\text{Co}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Sn}_{10}$ 合金的热扩散系数在 293—473 K 之间随温度的升高先缓慢增加后趋于常数, 数值在 1.06×10^{-5} — $1.12 \times$

$10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间. 而在此温度范围内, 纯 Co 元素的热扩散系数约为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 纯 Cu 元素的热扩散系数约为 $1.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 纯 Sn 元素的热扩散系数变化范围为 4.5×10^{-4} — $9.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 相比较可得, 三元 $\text{Co}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Sn}_{10}$ 合金的热扩散系数更接近于 Co 元素, 而远小于 Cu 元素和 Sn 元素. 当 Sn 含量介于 20 at%—40 at% 之间时, 合金的热扩散系数明显下降, 如图 4(a) 所示. 三个合金的热扩散系数均随温度的升高而呈现线性缓慢增加的变化趋势, 且随温度变化的曲线斜率基本相同, 在此温度范围内, 热扩散系数介于 3×10^{-6} — $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间. 当 Sn 含量增加到 50 at% 时, 合金的热扩散系数明显高于 $\text{Co}_{35}\text{Cu}_{35}\text{Sn}_{30}$ 合金而与 $\text{Co}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Sn}_{20}$ 合金接近. 其与温度的变化关系类似于 $\text{Co}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Sn}_{10}$ 合金, 随温度的升高先缓慢增加后趋于常数.

同样, 在 293—473 K 温度范围内对合金的比热 C_{PS} 进行了测定, 结果如图 4(b) 所示. 可以看出, 在该温度范围内, 三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金比热随着温度的升高均呈现出单调增加的变化规律. 三元 $\text{Co}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Sn}_{10}$ 合金的比热变化范围为 365 — $407 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 当 Sn 含量进一步增加时, 合金的比热明显下降, 三元 $\text{Co}_{40}\text{Cu}_{40}\text{Sn}_{20}$ 与 $\text{Co}_{35}\text{Cu}_{35}\text{Sn}_{30}$ 合金的比热相接近, 在 320 — $370 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间变化. 合金比热随着 Sn 含量的继续增加而下降, 三元 $\text{Co}_{30}\text{Cu}_{30}\text{Sn}_{40}$ 和 $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_{50}$ 合金比热的变化范围分别为 291 — $325 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 271 — $312 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

图 5(a) 为三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金在室温 293 K 时的热扩散系数 α_{s_293} 随成分的变化曲线, 它们之间的函数关系满足下式:

$$\alpha_{s_293} = 1.72 \times 10^{-5} - 7.85 \times 10^{-7}x + 1.09 \times 10^{-8}x^2. \quad (6)$$

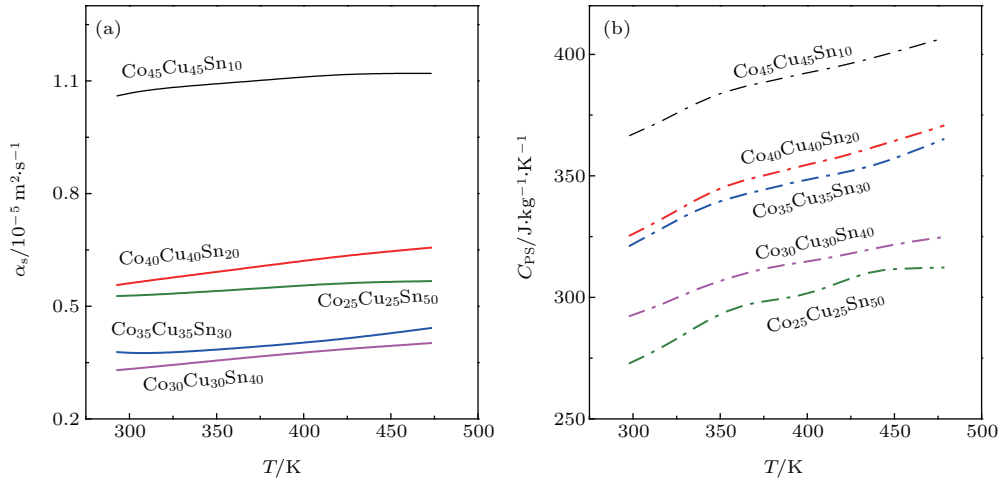


图4 (网刊彩色) 固态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的热物理性质随温度的变化关系 (a) 热扩散系数; (b) 比热
Fig. 4. (color online) The thermophysical properties of solid ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys change with temperature: (a) Thermal diffusion coefficient; (b) specific heat.

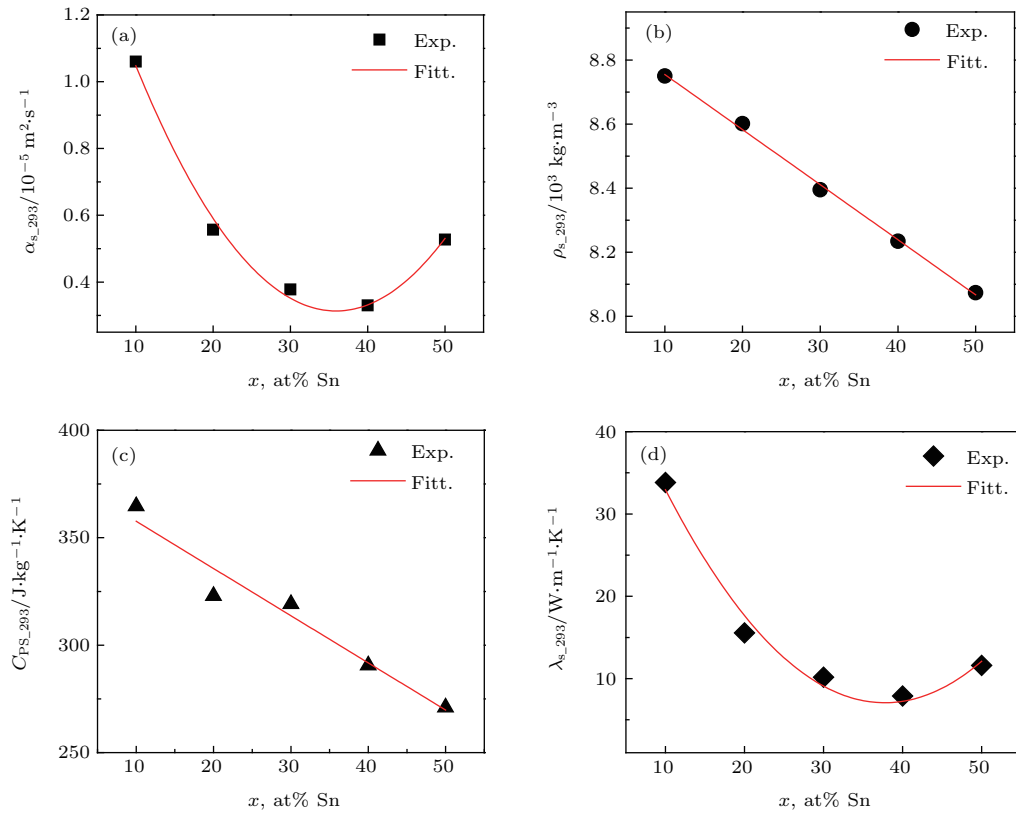


图5 室温 293 K 下固态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的热物理性质 (a) 热扩散系数; (b) 密度; (c) 比热; (d) 热导率

Fig. 5. Thermophysical properties of ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys at 293 K: (a) Thermal diffusion coefficient; (b) density; (c) specific heat and (d) thermal conductivity.

基于阿基米德方法测量得到了固态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金在 293 K 下的密度 ρ_{s_293} 如图 5(b) 所示, ρ_{s_293} 与 Sn 含量的变化关系为

$$\rho_{s_293} = 8926.67 - 17.20x. \quad (7)$$

图 5(c) 所示的是 293 K 时固态三元 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ 合金的比热 C_{PS_293} 测定结果. 由比热的变化曲线可知, 随着 Sn 含量的增加, 固态合金的比热由 $365 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 线性下降到 $270 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 可利用一次函数对其进行拟合:

$$C_{PS_293} = 379.58 - 2.20x. \quad (8)$$

综合以上结果, 根据热导率 λ_{s_293} 与热扩散系数 α_{s_293} 、比热 C_{PS_293} 和密度 ρ_{s_293} 之间的关系式 $\lambda_{s_293} = \alpha_{s_293} \rho_{s_293} C_{PS_293}$, 可以导出三元 $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ 固态合金在室温 293 K 时的热导率如图 5 (d) 所示. 在 293 K 时, 热导率与 Sn 含量两者之间满足如下函数关系:

$$\lambda_{s_293} = 54.96 - 2.54x + 3.36 \times 10^{-2}x^2. \quad (9)$$

比较图 5 (a) 和图 5 (d) 可明显地看出, 室温 293 K 下合金热导率随 Sn 含量的变化趋势与热扩散系数的变化趋势一致, 均随 Sn 含量的增加呈现出先下降后上升的趋势. 合金热导率位于 $7.90\text{--}33.83 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 之间, 在 10 at% Sn 处为最大值, 而在 40 at% Sn 处达到最小值.

4 结 论

本文系统研究了液态和固态三元 $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ ($x = 10, 20, 30, 40, 50$) 合金的热物理性质及其在近平衡条件下的液固相变规律, 主要得到如下结论.

1) 测定了合金体系的液相限、固相限温度和熔化潜热, 并建立了它们与合金成分之间的函数关系. 合金液相限和固相限温度均随 Sn 含量的升高而降低. 合金熔化潜热随 Sn 含量的增加表现出先增大后减小再上升的变化趋势.

2) 在恒定 50 K 过热度 and 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 冷却速率下, 液态三元 $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ 合金的过冷度随着 Sn 含量的增加先降低后上升, 在 50 at% Sn 处, 过冷度达到最大值为 68 K. 这说明 Sn 元素的引入有利于提高液态三元 $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ 合金的过冷能力.

3) 当 Sn 含量小于 30 at% 时, 合金凝固过程中初生相为 (Co) 相, 而当 Sn 含量超过 30 at% 时, Co_3Sn_2 相成为领先形核相. 同时, 随着 Sn 含量的增加, 室温组织中 (Cu) 相消失, 先后出现了 $Cu_{41}Sn_{11}$, Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 等金属间化合物. 当 Sn 含量达到 50 at% 时, 凝固组织中出现了 (Sn) 固溶体相.

4) 在 293—473 K 温度范围内, 固态三元 $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ 合金的热扩散系数随温度的升高呈现出线性增加的变化趋势. $Co_{45}Cu_{45}Sn_{10}$

合金的热导率最大, 且远大于其他合金的热导率. $Co_{25}Cu_{25}Sn_{50}$ 合金的热导率介于 $Co_{40}Cu_{40}Sn_{20}$ 和 $Co_{35}Cu_{35}Sn_{30}$ 合金的热导率之间. 固态三元 $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ 合金的比热在 293—473 K 之间随温度的升高而单调增加, 且随 Sn 含量的增加而呈现出减小的趋势.

5) 三元 $(Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x$ 合金在室温 293 K 下的热导率随 Sn 含量的增加先下降后上升. 其中, $Co_{45}Cu_{45}Sn_{10}$ 合金的热导率最大, 达到 $33.83 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 而 $Co_{30}Cu_{30}Sn_{40}$ 合金的热导率最小, 仅为 $7.90 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

实验和分析过程中得到李留辉、罗盛宝和邹鹏飞等同事的有益帮助, 在此感谢.

参考文献

- [1] Gente C, Oehring M, Bormann R 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13244
- [2] Miranda M G M, Estévez-Rams E, Martínez G, Baibich M N 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014434
- [3] Fan X, Mashimo T, Huang X, Kagayama T, Chiba A, Koyama K, Motokawa M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 094432
- [4] Yang W, Chen S H, Yu H, Li S, Liu F, Yang G C 2012 *Appl. Phys. A* **109** 665
- [5] Yan N, Wang W L, Dai F P, Wei B B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 034602 (in Chinese) [闫娜, 王伟丽, 代富平, 魏炳波 2011 物理学报 **60** 034602]
- [6] Munitz A, Venkert A, Landau P, Kaufman M J, Abbaschian R 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 7955
- [7] Zhai W, Hu L, Zhou K, Wei B B 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 165306
- [8] Curiotto S, Battezzati L, Johnson E, Pryds N 2007 *Acta Mater.* **55** 6642
- [9] Zang D Y, Wang H P, Dai F P, Langevin D, Wei B B 2011 *Appl. Phys. A* **102** 141
- [10] Du L, Wang L, Zheng B, Du H 2016 *J. Alloy. Compd.* **663** 243
- [11] Adhikari D, Jha I S, Singh B P 2010 *Physica B* **405** 1861
- [12] Chen S W, Chang J S, Pan K, Hsu C M, Hsu C W 2013 *Metall. Mater. Trans. A* **44** 1656
- [13] Andersson C, Sun P, Liu J 2008 *J. Alloy. Compd.* **457** 97
- [14] Chuang T H, Jain C C, Wu H M 2008 *J. Electron. Mater.* **37** 1734
- [15] Alvarado J L, Marsh C, Sohn C, Phetteplace G, Newell T 2007 *Int. J. Heat Mass Tran.* **50** 1938
- [16] Parker W J, Jenkins R J, Butler C P, Abbott G L 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 1679
- [17] Hofmeister A M 1999 *Science* **283** 1699
- [18] Bocchini G F, Bovesecchi G, Coppa P, Corasaniti S, Montanari R, Varone A 2016 *Int. J. Thermophys.* **37** 1
- [19] Beck P, Goncharov A F, Struzhkin V V, Militzer B, Mao H, Hemley R J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 181914

- [20] Huang F, Chen R, Ding H, Su Y 2016 *Int. J. Heat Mass Tran.* **100** 428
- [21] Poteryaev A I, Skorniyakov S L, Belozarov A S, Anisimov V I 2015 *Phys. Rev. B* **91** 195141
- [22] Gaber A, Afify N 2002 *Physica B* **315** 1
- [23] Zhou S Q, Ni R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 093123
- [24] Yu X, Hofmeister A M 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 033516
- [25] Xuan Y, Huang Y, Li Q 2009 *Chem. Phys. Lett.* **479** 264
- [26] Leitner J, Voňka P, Sedmidubský D, Svoboda P 2010 *Thermochim. Acta* **497** 7
- [27] Gale W F, Totememier T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (8th Ed.) (Amsterdam: Elsevier Publishers Ltd) pp1–8
- [28] Kubišta J, Vřešťál J 2000 *J. Phase Equilib.* **21** 125
- [29] Jiang M, Sato J, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K 2004 *Calphad* **28** 213
- [30] Gierlotka W, Chen S W, Lin S K 2007 *J. Mater. Res.* **22** 3158

Thermophysical properties and liquid-solid transition mechanisms of ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys*

Liu Jin-Ming Zhai Wei[†] Zhou Kai Geng De-Lu Wei Bing-Bo

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 14 July 2016; revised manuscript received 14 August 2016)

Abstract

The thermophysical properties and liquid-solid phase transition characteristics of ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 10, 20, 30, 40$ and 50 at%) alloys are systematically investigated. The liquidus temperature and latent heat of fusion, as well as the undercooling are determined by differential scanning calorimetry (DSC) method. Based on the measured data, their relationships with Sn content are fitted by polynomial functions. The liquidus temperature shows a decreasing tendency with the increase of Sn content. The undercooling of liquid $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys significantly increases with increasing Sn amount, indicating that the addition of Sn element enhances the undercoolability. By using the laser-flash and DSC methods, the thermal diffusion coefficients and specific heats of solid ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys are respectively measured in a temperature range from 293 to 473 K. The thermal diffusion coefficients increase linearly as temperature rises. The thermal diffusion coefficient varies from 1.06×10^{-5} to $1.12 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for ternary $\text{Co}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Sn}_{10}$ alloy, which is close to that of Co element but much lower than those of Cu and Sn elements in the same temperature range. However, the thermal diffusion coefficients of other $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys are far less than that of ternary $\text{Co}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Sn}_{10}$ alloy. The specific heat shows an increasing trend with temperature, and drops apparently with increasing Sn amount. From the measured thermal diffusion coefficients, specific heats and densities, the thermal conductivities of ternary $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys at 293 K are derived. With the Sn content increasing up to 40 at%, the thermal conductivities for $(\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{100-x}\text{Sn}_x$ alloys monotonically decrease from 33.83 to $7.90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, and subsequently increases slightly when the Sn content further increases up to 50 at%. In addition, on the basis of the DSC curves and solidification microstructures, the liquid-solid phase transitions are also explored. When the Sn content is less than 30 at%, the primary (Co) phase appears as coarse dendrites, whose volume fraction decreases as Sn content increases. Once Sn content exceeds 30 at%, the Co_3Sn_2 phase preferentially nucleates and grows during solidification, which occupies about 89% volume in the solidified $\text{Co}_{30}\text{Cu}_{30}\text{Sn}_{40}$ alloy. The phase constitution investigation indicates that with the increase of the Sn content, the (Cu) solid solution phase disappears, whereas intermetallic compounds, including $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, Cu_3Sn , and Cu_6Sn_5 phases successively precipitate from the alloy melts. The (Sn) solid solution phase even appears when Sn amount reaches 50 at%.

Keywords: thermophysical property, liquid-solid phase transition, thermal diffusion coefficient, specific heat

PACS: 81.05.Bx, 81.30.-t, 66.10.C-, 65.40.Ba

DOI: 10.7498/aps.65.228101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51327901, 51271150, 51571164, 51506182), Young scientist program of Shaanxi Province and NPU Excellent Personnel Supporting Project of AoXiang New Star.

[†] Corresponding author. E-mail: zhaiwei322@nwpu.edu.cn